



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 5月18日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-146694

願 人
Applicant(s):

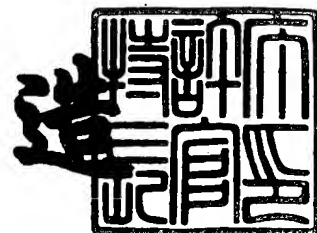
ダイセル化学工業株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2001年 3月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



【書類名】 特許願

【整理番号】 P000518-2

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 53/12

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社姫路プロセス革新センター内

 【氏名】 山下 充

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社姫路プロセス革新センター内

 【氏名】 福井 敏文

【特許出願人】

 【識別番号】 000002901

 【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

 【代表者】 小川 大介

【代理人】

 【識別番号】 100091683

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 ▲吉▼川 俊雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 021360

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9908796

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無水酢酸

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オゾン処理して製造される純度 95% 以上の無水酢酸であって、80～120℃、5 時間以上の加熱処理を施した後の硫酸着色試験の値が 10 ALPHA 以下であることを特徴とする無水酢酸。

【請求項 2】 前記加熱処理前の無水酢酸が、溶存オゾン及びオゾン化中間体を含有していることを特徴とする請求項 1 記載の無水酢酸。

【請求項 3】 溶存オゾンとオゾン化中間体との合計の含有率がオゾン換算で 15～200 ppm であることを特徴とする請求項 2 記載の無水酢酸。

【請求項 4】 オゾン化中間体の含有率が 5～200 ppm であることを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の無水酢酸。

【請求項 5】 オゾン処理して製造される純度 95% 以上の無水酢酸に加熱処理を施して製造された無水酢酸。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば酢酸を熱分解してケテンを得、酢酸にそのケテンを吸収反応せしめる方法等によって製造される無水酢酸に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

無水酢酸の工業的な製造方法としては、酢酸を熱分解してケテンを得、酢酸にそのケテンを吸収反応せしめて無水酢酸を得るケテン法（ワッカー法）、酢酸メチルに一酸化炭素を反応せしめて無水酢酸を得るハルコン法等が知られているが、従来、酢酸の熱分解によるケテン法が一般的である。

ケテン法において、酢酸を熱分解して得られたケテンを酢酸に吸収反応せしめて得られる粗製無水酢酸中には不飽和化合物などの不純物が少なからず混入している。

【0003】

また、無水酢酸は、その原料酢酸として酢酸セルロース製造工程から排出される酢酸水溶液から濃縮回収された酢酸が使用される場合があり、この濃縮酢酸には酢酸セルロース製造工程からの不純物が完全に除去されずに含まれるため、製造された粗製無水酢酸もそれらの影響を受ける。

【 0 0 0 4 】

粗製無水酢酸は、以上のように、低沸点及び高沸点の不飽和化合物などの不純物を含むため、通常、蒸留によって脱低沸及び脱高沸を行なう。

しかしながら、蒸留による精製は、多大な熱エネルギーを必要とし、また、無水酢酸に沸点が近かったり、共沸するものは、十分に分離できない。このような蒸留による精製の問題を解決するため、特開平 4 - 3 4 5 3 7 号には、ケテン炉を通して得られる粗製無水酢酸、すなわち無水酢酸 (A A) と酢酸 (A C) との混合物 (A A / A C ≒ 8 0 / 2 0) に対してオゾン処理する精製法が開示されている。粗製無水酢酸をオゾン処理することにより、不飽和化合物などの不純物はオゾン化され、オゾン化中間体の生成を経て、分解される。なお、オゾン処理された粗製無水酢酸中には、不飽和化合物などの不純物がオゾン化され、オゾン化中間体を経て分解した分解生成物が存在する他に、分解する前のオゾン化中間体が存在し、また、未反応のオゾンが溶存オゾンとして存在する。しかしながら、この処理後の無水酢酸は酢酸セルロース製造工程で使用され得るが、純度が低いため、ある種の方法にはさらに高純度な無水酢酸が求められている。

【 0 0 0 5 】

そこで、特開平 6 - 2 5 0 7 1 号には、オゾン処理した後、蒸留する粗製無水酢酸の精製法が開示されている。この方法では、不飽和化合物などの不純物がオゾン化され生じた分解生成物、さらにオゾン化中間体、および溶存オゾンが、蒸留により除去されて、高純度に精製される。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、オゾン処理後に蒸留する方法により精製した無水酢酸においても、不飽和化合物などの不純物が存在し、また、加熱によって、着色等の品質問題が発生することが判明した。また、オゾン処理後に蒸留する方法により精製した無水酢酸を有機薬品のアセチル化剤等として用いる場合、例えば、ポリテトラ

メチレングリコール（PTMG）の製造等の場合、硫酸等の酸と共に使用したり、加熱を施したりすることで、PTMG等の最終製品が着色し、最終製品の品質の低下を引き起こすことも判明した。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、精製された無水酢酸であって、加熱等により着色等の品質問題が生じない無水酢酸を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、上記のようにオゾン処理後に蒸留する方法により精製するよりも、例えば蒸留後にオゾン処理する方法により精製し、さらに、無水酢酸中にオゾン化中間体および溶存オゾンを適量存在させた状態にすることにより、無水酢酸の加熱による着色が抑えられることを見出し、本発明を完成した。

【0009】

すなわち、本発明は、オゾン処理して製造される純度95%以上の無水酢酸であって、80～120℃、5時間以上の加熱処理を施した後の硫酸着色試験の値が10APHA以下であることを特徴とする無水酢酸である。

【0010】

本発明の請求項2の発明は、オゾン処理して製造される純度95%以上の無水酢酸であって、溶存オゾン及びオゾン化中間体を含有し、かつ80～120℃、5時間以上の加熱処理を施した後の硫酸着色試験の値が10APHA以下であることを特徴とする無水酢酸である。

【0011】

本発明の請求項3の発明は、オゾン処理して製造される純度95%以上の無水酢酸であって、溶存オゾン及びオゾン化中間体を合計の含有率がオゾン換算で15～200ppm含有し、かつ80～120℃、5時間以上の加熱処理を施した後の硫酸着色試験の値が10APHA以下であることを特徴とする無水酢酸である。

【 0 0 1 2 】

本発明の請求項 4 の発明は、オゾン処理して製造される純度 9 5 % 以上の無水酢酸であって、溶存オゾン及びオゾン化中間体を含有し、オゾン化中間体の含有率が 5 ~ 2 0 0 p p m であり、かつ 8 0 ~ 1 2 0 ℃、5 時間以上の加熱処理を施した後の硫酸着色試験の値が 1 0 A P H A 以下であることを特徴とする無水酢酸である。

【 0 0 1 3 】

本発明の請求項 5 の発明は、オゾン処理して製造される純度 9 5 % 以上の無水酢酸に加熱処理を施して製造された無水酢酸である。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】

本発明の無水酢酸は、例えば、前記したケテン法によって製造される粗製無水酢酸に対し、蒸留した後にオゾン処理を施すという二段階の精製処理を行うことによって製造され、また、例えば、上記の精製処理の後、さらに加熱処理を施して製造される。以上のような製造法により、精製無水酢酸中にオゾン化中間体および溶存オゾンを存在させた状態にし、オゾン化中間体および溶存オゾンの量を調整することができる。

原料粗製無水酢酸は、無水酢酸の製造工程中、どのような濃度の粗製無水酢酸であっても良い。しかし、反応工程より得られる粗製無水酢酸中の不純物が多くなるほど、後述するオゾン含有ガスの消費量が多くなるため、粗製無水酢酸中に含有される例えばジケテン等の二重結合成分量がより少なくなる反応条件を選んで、粗製無水酢酸を製造するのが望ましい。

【 0 0 1 5 】

粗製無水酢酸を蒸留して一次精製する際に使用される蒸留塔の形式に特に制限はなく、自由に選択することができる。一般的にはシーブトレイ、バブルキャップトレイ、バルブトレイ等の棚段塔、インタロックスサドル、ポールリング、スルザーバック等の充填塔のうちから一つまたは二つ以上選択して用いることが可能である。

【 0 0 1 6 】

棚段塔の場合は、トレイ数は20～80個程度、充填塔の場合はそれに相当する充填高さを有するものを使用するのが好ましい。粗製無水酢酸は、蒸留塔の中間部、望ましくは蒸留塔中央部よりも上方から導入され、この原料導入段より下方、望ましくは蒸留塔中央部よりも下部から精製無水酢酸が蒸気または液で回収される。

【0017】

蒸留塔の操作圧力については特に制限はないが、圧力が高すぎる場合、塔内温度の上昇により望ましくない反応が起こるおそれがあり、逆に圧力が低すぎる場合、塔頂における蒸気の凝縮に困難を伴う。したがって、望ましい操作圧力は、塔頂において100 mmHg～常圧の範囲である。

【0018】

塔頂蒸気の凝縮液の一部は還流液として塔頂に戻されるが、回収液流量に対する還流液流量の比、いわゆる還流比は原料液の組成、求められる製品品質等により決定される。通常0.5～100程度の範囲から選択できる。

【0019】

次に、上記のような蒸留塔を用いて一次精製された無水酢酸に対し、オゾン処理にて二次精製する場合、これに用いるオゾン含有ガスにも特に制限はない。工業的には、一般に空気あるいは酸素を原料とし、無声放電によりオゾンを発生させる方式が用いられる。通常、空気原料の場合、オゾンの濃度は5～25 g/Nm³である。

【0020】

無水酢酸と接触させるオゾンの割合は、蒸留により一次精製された無水酢酸中に含まれる不飽和化合物量、オゾン自身の分解反応等を考慮し、反応を完全に完結させた後に残留する溶存オゾンが10～100 ppm、好ましくは10～60 ppm、さらに好ましくは10～50 ppmとなるように、オゾンを仕込む。実用上はさらに気液の接触効率や精製率等を考慮して実験により適宜決められるが、通常、このときのオゾン使用率は50～300 g-O₃/Tであり、好ましくは90～270 g-O₃/Tである。

【0021】

オゾン処理の反応器の形式は、オゾンと無水酢酸の接触が良好に行えるのならば特に制限はないが、実用上は気泡塔方式、攪拌槽方式、充填塔方式が好ましい。また、接触時間は、数十秒～数十分の範囲で適切な時間を設定すれば良い。反応温度は室温付近が適当であり、好ましくは20～40℃程度である。温度が低すぎると反応速度が低下し、温度が高すぎるとオゾン自身が分解し易くなったり、オゾン分解度が低下したりするので好ましくない。

【0022】

蒸留した後、オゾン処理した精製無水酢酸を、さらに加熱処理する場合の加熱処理の条件としては、80～120℃で5～20時間の範囲に設定すれば良い。

【0023】

このように、粗製無水酢酸を蒸留して一次精製した後、上述したように設定されるオゾン含有ガス処理による二次精製を行うことによって、また、上記の精製処理の後、さらに加熱処理を施して精製することによって、本発明の無水酢酸が製造される。

【0024】

本発明の無水酢酸は、純度が95%以上、好ましくは99%以上であり、溶存オゾン及び、オゾン処理時に不飽和化合物がオゾンによって酸化されて生成したオゾン化中間体を含有し、溶存オゾン及びオゾン化中間体の合計の含有率が、オゾン換算で15～200ppmである。そのうちオゾン化中間体の含有率は5～200ppmであるが、オゾン化中間体の含有率は一次精製の蒸留条件により変化し得る。すなわち不飽和化合物の除去量及びオゾン処理法によって変わってくる。

【0025】

本発明の無水酢酸は、例えば加熱等によっても新たな不飽和化合物の発生が抑えられ、したがって色相の悪化を生じず、その品質が安定して維持される。本発明の無水酢酸は、80～120℃、5時間以上の加熱処理を施した後の硫酸着色試験の値が10APHA以下である。硫酸着色試験（硫着試験）は、サンプル30mlに硫酸0.3mlを加え25℃で5分間経過後その着色状態をAPHAで表現することで実施される。硫着試験の着色状態を表わすAPHA値が低いもの

が品質の良い無水酢酸である。

【0026】

【実施例】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0027】

実施例 1

ケテン炉を通して酢酸の熱分解によって得られたケテンを酢酸に吸収させて粗製無水酢酸を得、この粗製無水酢酸を、操作圧力をそれぞれ常圧にした脱低沸塔と脱高沸塔とを順次通して、一次精製処理を行った。次いで、この一次精製処理した無水酢酸に対し、図 1 に示す実験装置を用いてオゾン処理を行った。

なお、図 1 において、1 はオゾン発生器、2 は充填塔である。空気を原料としてオゾン発生器 1 によりオゾンを発生させ、このオゾン発生器 1 から出るオゾン化空気（オゾンと空気の混合ガス）を、外径 5 mm × 高さ 5 mm のラシヒリングを装填した充填塔 2 に、その下部から導入した。このときのオゾン化空気量は 4.2 NL/H、オゾン濃度 19.0 g/Nm³、オゾン流入量 16.6 mmol/H である。

一方、充填塔 2 の上部から、前記のように蒸留による一次精製処理を行った粗製無水酢酸を、仕込み、オゾンと向流接触させて、オゾン処理を行った。オゾン処理された製品無水酢酸は、充填塔 2 の下部から抜き取り、これを回収した。このときの無水酢酸の仕込流量は 6006 g/H で、オゾン使用率は 133 g-O₃/T である。

こうして得られた精製無水酢酸の純度は 99.5%、溶存オゾンとオゾン化中間体との合計の含有率はオゾン換算で 92 ppm、このうち、オゾン化中間体の含有率は 69 ppm であった。

なお、溶存オゾンとオゾン化中間体との合計の含有率の測定は、KI 法に従って下記のような手順で行った。

①試料 10 g に純水 100 g を入れて加水分解させて 20 分放置。

②サンプル 10 cc に 0.2 N KI 水溶液 30 cc 添加。

③ 2 N 硫酸水溶液 5 c c 添加。

④ 冷蔵庫 (5 ℃) で 2 0 分 以上 冷却。

⑤ チオ硫酸ナトリウム滴定 (指示薬澱粉水溶液) 。

このような測定により、溶存オゾンとオゾン化中間体とのオゾン換算での合計含有率を求めた。

一方、溶存オゾンとオゾン化中間体とが混在する無水酢酸中での溶存オゾンの含有率の測定は、所定量のジケテンを添加し、このジケテンの残量をガスクロマトグラフ分析によって測定することによって行った (以下、DK法という) 。すなわち、ジケテンを添加するとこれが溶存オゾンによって酸化され、溶存オゾンと同量のジケテンが消失する。したがって、ジケテンの添加量から、測定されたジケテン残量を引いた減少量、すなわち、溶存オゾンとの反応で消失したジケテン量を求めて、この量を溶存オゾン量とすることができる。また、前記したKI法によって求められた溶存オゾン及びオゾン化中間体の合計含有率から、DK法によって求められた溶存オゾンの含有率を引いた値を、オゾン化中間体の含有率とした。

なお、不飽和化合物としてのジケテン濃度の測定を併せて行った。その濃度は、粗製無水酢酸では 7 6 p p m、得られた製品無水酢酸でのジケテン濃度は検出限界 (2 p p m) 以下であった。

上記で得られた精製無水酢酸について、硫酸着色試験 (硫着試験) を下記の方法で行った。すなわち、サンプル 3 0 m l に硫酸 0 . 3 m l を加え 2 5 ℃ で 5 分間経過後その着色状態を A P H A で表わした。

次に、上記で得られた精製無水酢酸について、1 1 0 ℃ で 6 時間の加熱処理をした後、上記の方法と同様にして、硫着試験を行った。また、加熱処理後の精製無水酢酸の硫着試験について、さらに試験時間を 1 0 時間、3 0 時間、6 0 時間にして行った。

以上の無水酢酸についての各測定値をまとめて表 1 に示した。

【 0 0 2 8 】

実施例 2

実施例 1 における無水酢酸の製造工程中、オゾン処理時に充填塔 2 に導入した

オゾン化空気量を 1 2 0 N L / H とした以外は、実施例 1 と同様の方法で無水酢酸を製造した。

得られた精製無水酢酸の純度は 9 9 . 5 %、溶存オゾンとオゾン化中間体との合計含有率はオゾン換算で 1 2 4 p p m、このうち、オゾン化中間体の含有率は 1 1 2 p p m であった。また、ジケテン濃度は検出限界 (2 p p m) 以下であった。

上記で得られた精製無水酢酸およびこれを 1 1 0 ° C で 6 時間の加熱処理をしたものについて、実施例 1 と同様にして硫着試験を行った。

無水酢酸についての各測定値をまとめて表 1 に示した。

【 0 0 2 9 】

比較例 1

実施例 1 と同様に、ケテン炉を通して酢酸の熱分解によって得られたケテンを酢酸に吸収させて粗製無水酢酸を得、この粗製無水酢酸に対し、まずオゾン処理を行い、次いで蒸留を行って製品無水酢酸を得た。オゾン処理は、図 1 の装置において、オゾン濃度が 2 0 g / N m ³ のオゾン化空気を 1 5 0 N L / H の速度で充填塔 2 の下部から導入した。一方、粗製無水酢酸を充填塔 2 の上部から 6 0 0 0 g / H で仕込み、オゾンと向流接触させて処理した。

次いで、充填塔 2 の下部から抜き取ったオゾン処理後の無水酢酸を 3 0 段のシーブトレイを有する蒸留塔 (内径 4 0 m m、ガラス製) の上から 1 4 段目に 5 0 0 g / H にて連続的に導入し、還流比 5、塔頂圧力 1 気圧にて運転を行った。濃縮された低沸物は塔頂における凝縮液より 1 0 0 g / H、精製された無水酢酸は上から 2 6 段目より蒸気サイドカットで 3 9 6 g / H の割合で連続的に抜き取った。また、塔底より 6 g / H の割合で高沸物を含む無水酢酸を連続的に抜き取った。

得られた精製無水酢酸の純度は 9 9 . 6 %、溶存オゾンとオゾン化中間体との合計含有率はオゾン換算で 3 3 p p m、このうち、溶存オゾンの含有率は検出限界 (1 0 p p m) 以下であった。また、ジケテン濃度は 8 p p m であった。

上記で得られた精製無水酢酸およびこれを 1 1 0 ° C で 6 時間の加熱処理をしたものについて、実施例 1 と同様にして硫着試験を行った。

無水酢酸についての各測定値をまとめて表 1 に示した。

【 0 0 3 0 】

比較例 2

前記同様に得られた粗製無水酢酸を、3.0 段のシーストレイを有する蒸留塔（内径 40 mm、ガラス製）の上から 14 段目に 500 g/H にて連続的に導入し、還流比 5、塔頂圧力 100 Torr にて運転を行った。濃縮された低沸物は塔頂における凝縮液より 100 g/H、精製された無水酢酸は上から 26 段目より蒸気サイドカットで 394 g/H の割合で連続的に抜き取った。

得られた精製無水酢酸の純度は 99.6%、溶存オゾンとオゾン化中間体との合計含有率はオゾン換算で 60 ppm、このうち、溶存オゾンの含有率は検出限界（10 ppm）以下であった。また、ジケテン濃度は 3 ppm であった。

上記で得られた精製無水酢酸およびこれを 110℃ で 6 時間の加熱処理をしたものについて、実施例 1 と同様にして硫着試験を行った。

無水酢酸についての各測定値をまとめて表 1 に示した。

【 0 0 3 1 】

比較例 3

実施例 1 と同様に、ケテン炉を通して酢酸の熱分解によって得られたケテンを酢酸に吸収させて粗製無水酢酸を得、この粗製無水酢酸に対し、オゾン処理を行った。オゾン処理は、図 1 の装置において、オゾン濃度が 21 g/Nm³ のオゾン化空気を 75 NL/H バブリングしながら 1 時間接触させて処理した。得られた精製無水酢酸の純度は 85.5%、溶存オゾンとオゾン化中間体との合計含有率はオゾン換算で 150 ppm、このうち、溶存オゾンの含有率は 27 ppm、オゾン化中間体の含有率は 123 ppm であった。

上記で得られた精製無水酢酸およびこれを 110℃ で 6 時間の加熱処理をしたものについて、実施例 1 と同様にして硫着試験を行った。

無水酢酸についての各測定値をまとめて表 1 に示した。

【 0 0 3 2 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
純度(%)	99.5	99.5	99.6	99.6	85.5
溶存オゾン+ オゾン化中間体量(ppm)	92	124	33	60	150
溶存オゾン量(ppm)	23	12	不検出	不検出	27
オゾン化中間体量(ppm)	69	112	33	60	123
ジケテン濃度(ppm)	不検出	不検出	8	3	—
外観	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし
硫着試験結果(APHA)	10 以下	10 以下	10 以下	10 以下	10 以下
加熱処理 (110℃・6 時間)後					
外観	着色なし	着色なし	着色有り (薄黄色)	着色有り (薄黄色)	着色有り (黄色～ 茶色)
硫着試験結果(APHA)	10 以下	10 以下	20	20	60
硫着試験(APHA)					
10 時間後	10 以下	10 以下	20	20	—
" 30 時間後	10 以下	10 以下	20	20	—
" 60 時間後	10 以下	10 以下	30	30	—

【0033】

表 1 より明らかなように、本発明の無水酢酸（実施例 1、2）は、加熱処理後に着色がなく、加熱処理後の硫着試験（試験時間 5 分）の A P H A は低い値であった。また、硫着試験の試験時間を 10 時間、30 時間、60 時間にした場合も、A P H A は低い値であった。これに対して、比較例 1～3 の無水酢酸は、加熱処理後に着色し、加熱処理後の硫着試験（試験時間 5 分）の A P H A は高い値を示した。また、比較例 1、2 の無水酢酸は、硫着試験の試験時間を 60 時間にした場合、試験時間 5 分の場合よりさらに高い A P H A の値を示した。

【0034】

【発明の効果】

本発明によれば、精製された無水酢酸であって、加熱等により着色等の品質問題が生じない無水酢酸を提供し得る。本発明の無水酢酸は、高純度でかつ色相等の品質が安定しているので、酢酸セルロースの製造用として、また有機薬品のアセチル化剤等として広く用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の無水酢酸の製造時にオゾン処理を行ったときの装置構成の一例を示す
模式図である。

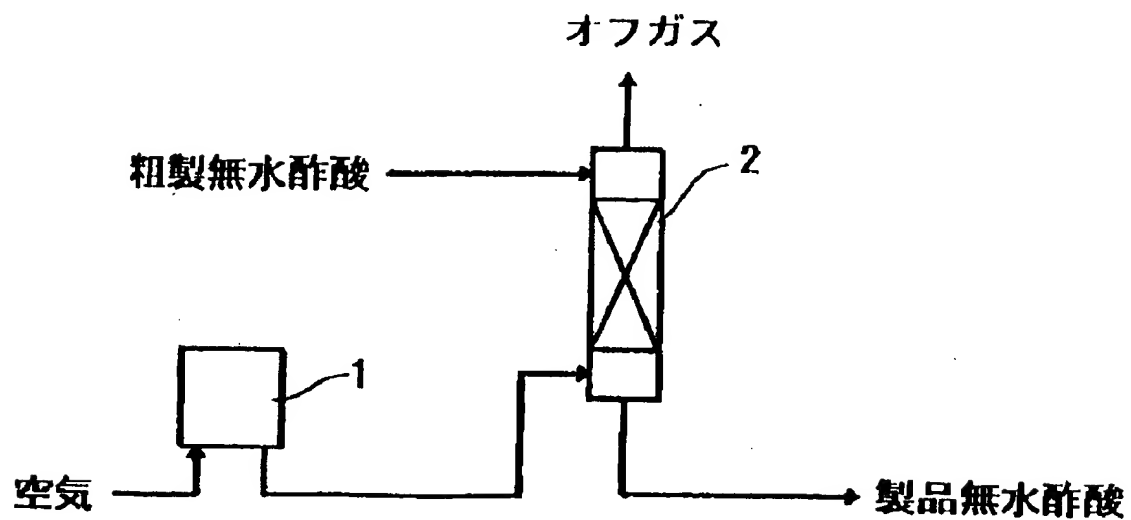
【符号の説明】

- 1 オゾン発生器
- 2 充填塔

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 精製された無水酢酸であって、加熱等により着色等の品質問題が生じない無水酢酸を提供する。

【解決手段】 オゾン処理して製造される純度 9 5 % 以上の無水酢酸であって、8 0 ～ 1 2 0 ℃、5 時間以上の加熱処理を施した後の硫酸着色試験の値が 1 0 A P H A 以下であることを特徴とする無水酢酸。

【選択図】 図 1

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 1 4 6 6 9 4
受付番号	5 0 0 0 0 6 1 5 0 5 3
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 2 年 5 月 1 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成12年 5月18日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名 ダイセル化学工業株式会社